УДК 01.01.77

РАЗРАБОТКА ФОРМАЛИЗОВАННОГО МЕХАНИЗМА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ C_{10}–C_{13} НА Pt-КАТАЛИЗАТОРАХ

Е.Н. Ивашкина, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.В. Сизов

Томский политехнический университет
E-mail: MikhaylovaEN@yandex.ru

Предложена принципиально новая кинетическая модель процесса дегидрирования н-парафинов C_{10}–C_{13}, в основе которой лежит формализованный механизм превращения углеводородов на поверхности Pt-контакта. Модель учитывает дезактивацию катализатора вследствие коксонакопления с учетом специфики перерабатываемого сырья и условий ведения процесса.

В мире из общего потребления нормальных парафинов 75 % используется для производства линейных алкилбензолов (ЛАБ) – сырья для синтетических моющих средств. Потребность в синтетических моющих средствах будет расти и в третьем тысячелетии. Поэтому повышение эффективности процесса производства ЛАБ, в частности, дегидрирования парафинов на Pt-катализаторах как неотъемлемой его части, является важной и актуальной задачей [1]. Однако существует ряд факторов, усложняющих ее решение. В первую очередь это многостадийность и многокомпонентность системы. Во-вторых, это нестационарность процесса, протекающего в условиях постепенного снижения активности катализатора в результате накопления на его поверхности коксовых отложений. Решение этой проблемы может быть реализовано с использованием метода математического моделирования.

Исследования последних лет показывают, что с помощью технологических приемов и придания определенных свойств катализаторам в ряде случаев удалось существенно усовершенствовать промышленные каталитические процессы [2].

Так, основными методами повышения эффективности процесса получения н-моноолефинов до настоящего времени остается разработка и внедрение новых катализаторов дегидрирования н-парафинов. При этом решаются, как правило, две задачи: создание, промышленные испытания и выбор активного, высокопроизводительного катализатора; повышение качества продукта за счет увеличения селективности и стабильности выбранного контакта.

Все перечисленные выше приемы относятся к типу экспериментальных (инструментальных) и требуют, в свою очередь, крупных экономических вложений и длительного времени.

В настоящее время все большее распространение находят методы математического моделирования, реализованные в виде технологических моделирующих систем, которые позволяют прогнозировать длительность эксплуатации и срока регенерации используемого катализатора, оптимизировать технологический режим с учетом динамики процесса и рассчитывать ряд других важных показателей промышленной технологии. В основе разрабатываемых моделей должны лежать физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности катализатора.

Таким образом, целью данной работы является разработка формализованного механизма превращения веществ в процессе получения н-моноолефинов с учетом дезактивации катализатора вследствие его закоксовывания.

Кинетические модели разработаны достаточно полно лишь для смесей из нескольких компонентов. В этом случае не возникает принципиальных затруднений при построении уравнений математической модели, а также с определением параметров путем решения обратной кинетической задачи. Для многокомпонентных промышленных процессов, одним из которых является процесс дегидрирования парафинов C_{10}–C_{13} данные методы непригодны, т. к. кроме многокомпонентности в этих системах имеет место и многостадийность реакций. При этом отсутствие информации о концентрации промежуточных компонентов усложняет задачу построения адекватной реальному процессу нестационарной кинетической модели.

В связи с этим, следуя по пути агрегирования компонентов для описания сложной кинетики превращения веществ в ходе процесса получения н-моноолефинов C_{10}–C_{13}, необходима формализация механизма при обосновании уровня детализации, достаточном для описания кинетики сложных углеводородных смесей с учетом специфики применяемых катализаторов.

Крайним случаем формализации механизма является принцип **«черного ящика»,** когда известны лишь входные и выходные параметры системы, а их взаимосвязь определяется некоторой статистической функцией. Однако в этом случае не заложены физико-химические закономерности превращения веществ в ходе процесса. Кинетические параметры определяются почти вслепую (отсюда и название «черный ящик») [3]. Тем не менее, принцип «черного ящика» широко используется для анализа сложных систем, которым является любое химическое производство. Математические модели, построенные на основе этого принципа, не инвариантны к изменению качества сырья и технологических условий получения продуктов, т. к. в основу этих моделей не положены физико-химические закономерности превращения углеводородов. На практике модели, которые построены на основе принципа «черного ящика», позволяют выработать некоторую рабочую гипотезу или предположение о существовании закономерностей превращения сырья в продукт.

Вторым предельным способом представления информации является **составление подробной системы показателей**, которые функционально связывают закономерности превращения сырья в продукт. Ввиду сложности данной системы, трудностью, а иногда и невозможностью определения ее параметров, получить конечный результат затруднительно.

Разработанный и развиваемый нами подход формализации механизма превращения веществ основан на физико-химических и технологических закономерностях протекания реакций в промышленных условиях. При использовании данного подхода из рассмотрения исключаются те закономерности, которые не оказывают существенного влияния на течение процесса, а также те закономерности, численное значение параметров которых трудно определить. При использовании формализованного способа есть возможность при некоторых допущениях изучить аппарат и явления, протекающие в нем.

Описание механизма сложных многокомпонентных реакций на Pt-катализаторах – начальный этап компьютерного прогнозирования и построения физико-химической модели. При этом основу составляет термодинамика процесса. Результатом термодинамического анализа является список реакций, которые, вероятно, протекают в заданных условиях. Для количественного описания скоростей протекающих реакций необходимо формализовать – выбрать список основных компонентов и реакций. С физико-химической точки зрения объединению должны подлежать вещества и реакции с подобными, с точки зрения кинетики, свойствами. С математической точки зрения формализованный механизм должен включать реакции, для которых возможна количественная оценка кинетических и термодинамических параметров [4].

Так, реакция дегидрирования высших н-парафинов протекает на металлическом центре модифицированных алюмоплатиновых катализаторах под небольшим давлением H_2 при температуре 450...500 °С. В этих условиях выходы олефинов ограничены термодинамическим равновесием и составляют, как правило, 7...11 % [5].

Образование олефинов является первой стадией ароматизации парафинов [6]. Эта реакция на оксидных катализаторах протекает в основном по консекутивному механизму по схеме парафин→олефины→диолефины→триолефины→циклогексадиены→ароматические углеводороды [7]. В дегидрогенизатах высших парафинов обычно обнаруживаются кроме олефинов диены и ароматические углеводороды, а также продукты крекинга и скелетной изомеризации. Если отщепление водорода и образование олефинов, диенов и триенов происходит на дегидрирующих металлических центрах катализатора, то крекинг и изомеризация, по-видимому, идут на носителе; циклизация триенов может протекать термически.

Таблица. *Брутто-реакции процесса дегидрирования н-парафинов*

Дегидрирование парафинов до моноолефинов	Дегидрирование моноолефинов до диолефинов
$C_{10}H_{22} \underset{k_{12}}{\overset{k_{11}}{\rightleftarrows}} C_{10}H_{20}+H_2$ $C_{11}H_{24} \underset{k_{22}}{\overset{k_{21}}{\rightleftarrows}} C_{11}H_{22}+H_2$ $C_{12}H_{26} \underset{k_{32}}{\overset{k_{31}}{\rightleftarrows}} C_{12}H_{24}+H_2$ $C_{13}H_{28} \underset{k_{42}}{\overset{k_{41}}{\rightleftarrows}} C_{13}H_{26}+H_2$	$C_{10}H_{20} \underset{k_{1-2}}{\overset{k_{1-1}}{\rightleftarrows}} C_{10}H_{18}+H_2$ $C_{11}H_{22} \underset{k_{2-2}}{\overset{k_{2-1}}{\rightleftarrows}} C_{11}H_{20}+H_2$ $C_{12}H_{24} \underset{k_{3-2}}{\overset{k_{3-1}}{\rightleftarrows}} C_{12}H_{22}+H_2$ $C_{13}H_{26} \underset{k_{4-2}}{\overset{k_{4-1}}{\rightleftarrows}} C_{13}H_{24}+H_2$
Изомеризация	Дегидроциклизация
$n\text{-}C_{10}H_{22} \underset{k_{12и}}{\overset{k_{11и}}{\rightleftarrows}} i\text{-}C_{10}H_{22}$ $n\text{-}C_{11}H_{24} \underset{k_{22и}}{\overset{k_{21и}}{\rightleftarrows}} i\text{-}C_{11}H_{24}$ $n\text{-}C_{12}H_{26} \underset{k_{32и}}{\overset{k_{31и}}{\rightleftarrows}} i\text{-}C_{12}H_{26}$ $n\text{-}C_{13}H_{28} \underset{k_{42и}}{\overset{k_{41и}}{\rightleftarrows}} i\text{-}C_{13}H_{28}$	$n\text{-}C_{10}H_{18} \underset{k_{12ц}}{\overset{k_{11ц}}{\rightleftarrows}} C_6H_5-C_4H_9+2H_2$ $n\text{-}C_{11}H_{20} \underset{k_{22ц}}{\overset{k_{21ц}}{\rightleftarrows}} C_6H_5-C_5H_{11}+2H_2$ $n\text{-}C_{12}H_{22} \underset{k_{32ц}}{\overset{k_{31ц}}{\rightleftarrows}} C_6H_5-C_6H_{13}+2H_2$ $n\text{-}C_{13}H_{24} \underset{k_{42ц}}{\overset{k_{41ц}}{\rightleftarrows}} C_6H_5-C_7H_{15}+2H_2$
Гидрокрекинг парафинов	
$C_{10}H_{22}+H_2 \underset{k_{12к}}{\overset{k_{11к}}{\rightleftarrows}} C_5H_{12}+C_5H_{12}$ $C_{11}H_{24}+H_2 \underset{k_{22к}}{\overset{k_{21к}}{\rightleftarrows}} C_5H_{12}+C_6H_{14}$ $C_{12}H_{26}+H_2 \underset{k_{42к}}{\overset{k_{41к}}{\rightleftarrows}} C_6H_{14}+C_6H_{14}$ $C_{13}H_{28}+H_2 \underset{k_{32к}}{\overset{k_{31к}}{\rightleftarrows}} C_6H_{14}+C_7H_{16}$	

На алюмоплатиновых катализаторах процесс ароматизации парафинов протекает более сложно, так как в их присутствии могут образоваться пятичленные цикланы [8]. Однако наличие в катализаторе дегидрирования специальных добавок подавляет эту реакцию, и процесс ароматизации парафинов в условиях дегидрирования на Pt-катализаторе осуществляется по тому же механизму, что и на оксидных катализаторах [9–11]. При дегидрировании высших н-парафинов на всех катализаторах получаются олефины в основном с внутренними двойными связями.

Количественно оценить энтропийные и энтальпийные характеристики промежуточных стадий затруднительно, т. к. невозможно измерить концентрацию веществ, участвующих в этих стадиях. Набор брутто-реакций процесса дегидрирования н-парафинов в формализованном механизме представлен в таблице, где k_i – константы скоростей химических реакций.

Таким образом, с учетом формализации основных стадий процесса дегидрирования н-парафинов на Pt-катализаторе была выбрана следующая схема превращений веществ, рисунок.

Основными реакциями, протекающими в ходе данного процесса, являются:

- дегидрирование н-парафинов до н-олефинов (целевая реакция);
- образование диолефинов из олефинов;
- образование ароматических углеводородов из образовавшихся диолефинов;
- расщепление (крекинг) углеводородов с образованием продуктов уплотнения и легких углеводородов;
- реакция коксообразования;
- изомеризация.

На основании приведенной схемы превращения веществ была разработана кинетическая модель процесса, которая позволила количественно оценить скорости превращения углеводородов в зависимости от времени реакции, состава исходной смеси, температуры и давления в системе. Учет макрокинетики позволил нам рассмотреть химические стадии на поверхности Pt-катализатора в их взаимосвязи с процессами энерго- и массопереноса в промышленном аппарате определенной конструкции, т. е. с учетом гидродинамической составляющей в модели реактора.

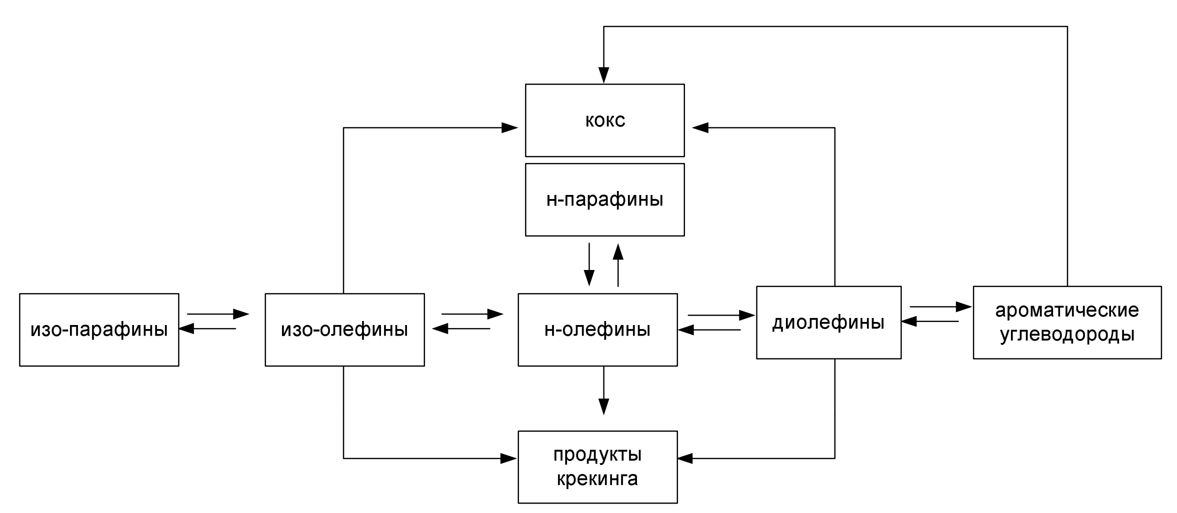


Рисунок. *Схема превращения углеводородов процесса получения н-олефинов*

Так как промышленные процессы получения н-моноолефинов осуществляются в адиабатических реакторах идеального вытеснения, где длина реактора много больше его диаметра ($L>>D$), то изменение концентрации i-го компонента в таком реакторе по времени запишется уравнением:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -U\frac{\partial C_i}{\partial L} + (1-\varepsilon)r_i\ , \qquad (1)$$

где C_i – концентрация i-го углеводорода, моль/м^3; U – линейная скорость потока, м/ч; r_i – скорость реакции, моль/м^3·ч; ε – порозность слоя катализатора; t – время, ч.

Время пребывания реагентов в реакционной зоне:

$$\tau = L/U = V/G,$$

где G – часовой расход сырья, м^3/ч; V – объем катализатора, м^3.

В этом случае уравнение (1) перепишется следующим образом:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + G\frac{\partial C_i}{\partial V} = (1-\varepsilon)r_i,$$

В условиях нестабильной нагрузки установки по сырью используется «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья после регенерации катализатора $z=Gt$, м^3.

Тогда

$$G\frac{\partial C_i}{\partial z} + G\frac{\partial C_i}{\partial V} = (1-\varepsilon)\sum_i r_i,$$

Начальные и граничные условия:

$$z=0:\ C_i=0,$$
$$V=0: C_i=C_{вх}.$$

Уравнение теплового баланса в дифференциальной форме запишется как:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + G\frac{\partial T}{\partial V} = -(1-\varepsilon)\frac{\sum_i \Delta H_i r_i}{c_p \rho}.$$

Здесь T – температура процесса, K; ΔH_i – тепловой эффект реакции, Дж/моль; c_p – теплоемкость смеси, Дж/моль·K; ρ – плотность смеси, кг/м^3.

Или в приведенной форме:

$$G\frac{\partial T}{\partial z} + G\frac{\partial T}{\partial V} = -(1-\varepsilon)\frac{\sum_i \Delta H_i r_i}{c_p \rho}.$$

Начальные и граничные условия:

$$z=0:\ T=0,$$
$$V=0:\ T=T_{вх}.$$

При составлении данной системы приняты следующие допущения:

- Отсутствие диффузионных осложнений.
- Порядок реакции по i-му компоненту соответствует его стехиометрическому коэффициенту.
- В качестве гидродинамического режима выбран режим идеального вытеснения.

Нестационарный характер протекания промышленного процесса обусловлен изменением активности катализатора в ходе его эксплуатации**.** Отложение продуктов уплотнения, блокирующих активные центры катализатора, является существенной причиной падания его активности.

Кокс, оседающий на Pt-контакте при дегидрировании индивидуальных углеводородов, тормозит основную реакцию. Существует определенная связь между каталитической активностью, количеством кокса и временем, в течение которого катализатор находился в контакте с углеводородом. Оседающий кокс блокирует часть поверхности, вызывая диффузионное торможение основной реакции. Однако

имеются различия во взглядах, как блокируется поверхность катализатора. В ряде работ описаны подходы к моделированию каталитических процессов, учитывающие дезактивацию катализатора из-за коксоотложения [5, 12, 13]. Большинство известных уравнений кинетики образования кокса предельно формализованы, они содержат большое число эмпирических коэффциентов. Математические модели дезактивации катализаторов в основном статистические, настроены на узкий интервал изменения параметров и практически не учитывают концентраций реагирующих веществ.

Изменение каталитической активности происходит за счет изменения числа активных центров катализатора. Для количественного определения активности катализатора вводится параметр $a(t)$, который соотносит концентрацию активных центров катализатора в любое время с начальной концентрацией центров:

$$a(t) = \frac{S(t)}{S(t_0)}, \qquad (2)$$

где $S(t)$ – количество центров на закоксованном катализаторе; $S(t_0)$ – общее количество центров на свежем катализаторе.

В качестве допущений можно принять, что кокс образуется преимущественно за счет поликонденсации ненасыщенных моноциклических углеводородов. Предшественники кокса получаются из углеводородов, находящихся в газовой фазе. Таким образом, число активных центров на катализаторе зависит от количества кокса, в который превращаются углеводороды из газовой фазы:

$$\frac{dS(t)}{dC_k} = \left(\sum_{i=1}^{n} K_i(x) C_i(x) \right) S(t) \qquad (3)$$

или

$$\frac{da_j}{dC_k} = \left(\sum_{i=1}^{n} K_i(x) C_i(x) \right) a_j . \qquad (4)$$

Здесь $K_i(x)$ – коэффициент скорости блокировки активных центров j-ой реакции из $C_i(x)$ компонентов; $C_i(x)$ – концентрация компонента i-ой гомогенной группы, содержащего x атомов углерода в углеводородной цепи; C_k – концентрация кокса на катализаторе.

Интегрирование ур. (4) дает зависимость изменения активности катализатора в данном типе реакций от общего содержания кокса на катализаторе:

$$a_j = Ae^{-\alpha_j C_k}, \qquad (5)$$

где α_j – коэффициент отравления, зависящий от соотношения кислотного и основного фактора; A – энтропийный фактор процесса.

Для определения численных значений α_j используются результаты лабораторных испытаний или промышленных испытаний катализатора.

Скорость j-ой химической реакции i-го компонента с учетом дезактивации катализатора представляется через a_j:

$$W_j = C_j k_j \, a_j . \qquad (6)$$

Здесь k_j – константа скорости реакции на свежем катализаторе. Различие скорости закоксовывания разных центров катализатора в одном и том же процессе отражено в значениях α_j. Процесс коксообразования затухает с течением времени, что объясняется уменьшением числа свободных центров. Это соответствует математическим выражениям (2)–(5).

Уровень активности a_j можно рассматривать как изменение удельной поверхности катализатора в каждый момент времени. Ввиду трудности определения числа центров эффективен способ их косвенного учета через адсорбцию (6).

Изменение технологических параметров влияет на отравление активных центров катализатора коксом. Изменение температуры, давления, кратности циркуляции водородсодержащего газа могут привести как к равномерной дезактивации, так и к «перераспределению» кокса между активными центрами.

Таким образом, разработан формализованный механизм превращения углеводородов на Pt-катализаторах дегидрирования н-парафинов и предложена схема превращения углеводородов в ходе данного процесса.

Построена нестационарная кинетическая модель промышленного процесса получения н-олефинов с учетом закономерностей изменения активности катализатора в зависимости от химического состава сырья и условий ведения процесса, а также с учетом дезактивации катализатора вследствие его закоксовывания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании. – Новосибирск: Наука, 1996. – 200 с.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Михайлова Е.Н. Системный анализ химико-технологических процессов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 69 с.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А. Тестирование промышленных катализаторов риформинга бензинов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – № 3. – С. 65–72.
5. Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 334 с.
6. Крылова Т.Л., Некрасов Н.В., Гудков В.С., Гуревич В.Р., Киперман С.Л. Механизм и кинетика дегидрирования высших м-парафинов на промотированных платиновых катализаторах. I. Изотопный обмен водорода с дейтерием в н-декане // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21. – № 6. – С. 1482–1486.
7. Крылова Т.Л., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А., Гуревич В.Р., Киперман С.Л. Механизм и кинетика дегидрирования высших

н-парафинов на промотированных платиновых катализаторах. II. Изучение кинетики дегидрирования н-декана на алюмоплатиновом катализаторе // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21. – № 6. – С. 1487–1493.

8. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Мороз А.М. Дегидрирование и ароматизация парафиновых углеводородов на платиновых катализаторах. – В кн.: Каталитические превращения парафиновых углеводородов. – Л.: ВНИИНефтехим, 1976. – 130 с.
9. Тюпаев Л.Л., Тимофеева Е.А., Исагулянц Г.В. Дегидрирование н-додекана на алюмоплатиновых катализаторах // Нефтехимия. – 1984. – № 2. – С. 160–167.
10. Бурсиан Н.Р., Коган С.В., Грувер В.Ш., Боруцкий П.Н. Платиновые промотированные катализаторы в процессах изомеризации и дегидрирования парафиновых углеводородов. Тематический обзор. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. – 56 с.
11. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 235 с.
12. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: Математические модели и их применение. – М.: Наука, 2001. – 334 с.
13. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. – М.: Химия, 1989. – 280 с.

УДК 61.01.77